

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 出願公開番号

特開平11-258847

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08
9/087

G 0 3 G 9/08 3 7 5

3 7 1

3 7 4

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-374048

(22) 出願日 平成10年(1998) 12月28日

(31) 優先権主張番号 特願平10-3473

(32) 優先日 平10(1998) 1月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 加藤 光輝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 伏見 寛之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 カラーのベタ画像の付着むらのない電子
写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤からなる母
体トナーに、添加剤を添加してなる電子写真用トナーに
おいて、S i 原子の遊離率が0.5~20%であることを
特徴とする電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤からなる母体トナーに、添加剤を添加してなる電子写真用トナーにおいて、Si原子の遊離率が0.5～20%であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 Ti原子の遊離率が0.5～20%であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 添加剤が、少なくともシリカ並びにチタニアであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 シリカ、又はチタニアのいずれかについて有機系シラン化合物で表面処理を施したことを特徴とする請求項3記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 有機系シラン化合物で表面処理を施したシリカについて、シリカに対する有機系シラン化合物の処理量が、シリカ全体の30重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 有機系シラン化合物で表面処理を施したチタニアに対する有機系シラン化合物の処理量が、チタニア全体の35重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 シリカの平均一次粒子径が0.03μm以下であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 チタニアの平均一次粒子径が0.2μm以下であることを特徴とする請求項3～7のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項9】 シリカとチタニアの添加量の比が10.1～1.10であることを特徴とする請求項3～8のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項10】 シリカとチタニアの添加量の総量が、母体トナーに対して0.2～3.0重量%であることを特徴とする請求項3～9のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項11】 電子写真用トナーの体積平均粒径が3～10μmであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項12】 個数平均粒径と体積平均粒径の関係が $1.0 \leq \text{体積平均粒径} / \text{個数平均粒径} \leq 1.8$ であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）及び

特公昭43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等に多数の方法が記載されているが、一般には、種々の手段により静電荷像担持体に電氣的潜像を形成し、次いで、得られた潜像をトナーを用いて現像し、又、必要に応じて、紙などの転写材にトナーを転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等により定着させる一方、転写されずに静電荷像担持体上に残留したトナーをクリーニングすることにより、繰り返しコピー画像を得るものである。

10 【0003】 電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方式は種々知られており、大別して乾式現像法と湿式現像法とに分けられるが、現在は、乾式現像法が一般的に用いられている。乾式現像法は更に、二成分現像剤を用いる方法と、一成分現像剤を用いる方法とに二分される。

【0004】 二成分現像剤は、結着樹脂中にカーボンブラックなどの着色剤を分散含有せしめて成るトナーと、鉄粉あるいはガラスビーズなどより成るキャリアとの混合物で、この二成分現像剤を用いる方式には、鉄粉キャリアを用いる磁気ブラシ法（米国特許第2,874,063号明細書に記載）、ビーズキャリアを用いるカスケード法（米国特許第2,618,552号明細書に記載）などが知られている。

【0005】 一成分現像剤は、トナーのみより成り、トナー中に磁性体を含有した磁性一成分現像剤と磁性体を含有しない非磁性一成分現像剤があるが、この一成分現像剤を用いる方式には、パウダークラウド法（米国特許第2,221,776号明細書に記載）、マグネドライ法、インプレッション法などが知られている。

30 【0006】 しかしながら、これらの現像剤が樹脂と着色剤のみからなっていたのでは、流動性、転写性、現像性などの特性が十分でない。そのため、これらの特性を改善するために、トナーに添加剤として、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物を添加することが行われている。

【0007】 一般に、シリカ等の無機酸化物を添加剤として添加すると、流動性が向上し、良好な帯電特性が得られるが、母体トナーに付着せずに遊離している添加剤により、現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に付着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こす。

【0008】 また、添加剤が母体トナーに均一に付着していたとしても、経時でトナー中における添加剤の存在状態が変化し、母体トナー中に埋没したり、母体トナーから脱離して遊離する添加剤の割合が徐々に増加する。

【0009】 これにより、経時で流動性が悪化するため、トナーの帯電が不均一となりやすく、また経時で帯電性が低下し、トナー飛散や地汚れが増加する原因となり、さらに遊離した添加剤が現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に付着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こし、十分な耐久性が得られない。

【0010】このような従来の問題に対して、いくつかの方法が提案されている。

【0011】例えば、(I) 特開昭57-93352では、トナー表面に予めシリカが外添されたトナーに、さらに、浮遊したシリカを混在させて、流動性低下を防止する現像剤が提案されている。

【0012】しかし、該現像剤では、十分な混合を行わず、シリカをただ加えるだけで浮遊している状態になっているにすぎず、浮遊状のシリカをトナー中に均一に付着させることは困難であり、均一な帯電が得られず、また、これらの浮遊状のシリカがフィルミング現象などの現像障害等の原因になる。

【0013】また、(II) 特開平7-92727号公報では、シリカを添加剤として含むトナーにおいて、添加剤であるシリカの一定量を母体粒子に表面に埋設、付着そして浮遊している割合を規定することで流動性の低下などを図る方法が提案されている。

【0014】しかし、シリカ単独ではシリカの帯電量が大きいので、添加剤混合後の帯電量が高くなり、経時における帯電量が変動しやすく付着量が異なるため、カラー画像を出した場合において安定したベタ画像を得ることができない。

【0015】また、(III) 特開平9-218529では、酸化チタンなどの無機微粒子の一定量をトナー粒子表面に強く付着させることで低電位コントラストの白色現像剤を提供することを提案している。しかし、それでは流動性や現像障害の解決策としては不十分である。

【0016】一方、近年においてコンピューターの発達に伴いモノクロ画像そしてカラー画像が容易に出力することができるようになったことより、より鮮明な画像を得ることが要求されている。特に、カラー画像においては、写真等を複写する機会が多いことよりモノクロ画像に比べてベタ部を均一に現像させることが重要である

【0017】。

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、白抜け(いわゆるホタル)が発生しない良好なベタ画像を得ることにある。他の課題としては、流動性に優れ、長期間使用しても画像濃度の低下がない上に、現像剤の担持搬送部材や潜像保持体の汚染による現像障害等を起こさない耐久性に優れた電子写真用トナーを提供することをその課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成すべく、遊離率とベタ画像における白抜けの発生について鋭意研究を重ねた結果、Si原子もしくはTi原子の遊離率が一定の範囲内であれば良好なベタ画像を得られることを発見し、本発明を完成するに至った。すなわち、少なくとも結着樹脂、着色剤からなる母体トナーに、添加剤を添加してなる電子写真用トナーにおいて、Si原子の遊離率が0.5~20%であることを特

徴とする電子写真用トナーによれば、本発明のメイン課題である白抜け(いわゆるホタル)が発生しない良好なベタ画像を得られる。

【0019】更に、Ti原子の遊離率が0.5~20%であればよい。

【0020】遊離率は、Si原子、Ti原子いずれも好ましくは0.5~10%、更に好ましくは1.0~8%である。

【0021】Si原子、Ti原子の遊離率についてはパーティクルアナライザーにより容易に算出することが可能である。

【0022】具体的には、横河電機(株)製PT1000を用い以下の条件にて測定した後、C原子を基準としたSi原子、Ti原子の発光の同期性を以下の式に当てはめて遊離率を求める。

【0023】<<横河電機(株)製PT1000の測定条件>>

*一回の測定におけるC検出数: 500~1500

*ノイズカットレベル: 1.5以下

20 *ソート時間: 20 digits

*ガス: O₂ 0.1%、Heガス

*分析波長:

Si原子: 288.160nm

Ti原子: 334.900nm

C原子: 247.860nm

*使用チャンネル:

Si原子: 1又は2

Ti原子: 1又は2

C原子: 3又は4

30 *Si原子の遊離率

(C原子と同時に発光しなかったSi原子のカウン
数) / (C原子と同時に発光したSi原子のカウン
数 + C原子と同時に発光しなかったSi原子のカウン
数) × 100

*Ti原子の遊離率

(C原子と同時に発光しなかったTi原子のカウン
数) / (C原子と同時に発光したTi原子のカウン
数 + C原子と同時に発光しなかったTi原子のカウン
数) × 100

40 添加剤がトナー全体のSi原子並びにTi原子の遊離率に大きく影響する。

【0024】したがって、添加剤の特性としてトナー全体のSi原子もしくはTi原子の遊離率を本発明において特定した一定の条件にするものであればいかなるものでもよいが、中でもシリカとチタニアが好ましい。

【0025】シリカ的具体例としては、コロイダルシリカ微粉末AEROSIL TT600(日本アエロジル社製)等、チタニア的具体例としては、チタニアCR-EL(石原産業社製)等が挙げられる。

50 【0026】そして、少なくともシリカ、又はチタニア

のいずれかが有機系シラン化合物で表面処理（疎水化処理）を施されていることが好ましい。

【0027】そして、有機系シラン化合物で表面処理を施したシリカを用いる場合には、シリカに対する有機系シラン化合物の処理量が、シリカに対して30重量%以下であることが好ましい。また、有機系シラン化合物で表面処理を施したチタニアを用いる場合にも、チタニアに対する有機系シラン化合物の処理量が、チタニアに対して35重量%以下であることが好ましい。これは、一般にシリカやチタニアの大部分は一次粒子として存在しているが、シリカの場合は、有機系シラン化合物の処理量が30重量%を超えると、チタニアの場合は、35重量%を超えると、数個～数百個からなる凝集体が多く発生する。これらの凝集体は、母体トナーと添加剤の混合時においてもほぐれずに残ってしまい、十分な流動性が得られなくなる原因となりかねない。その上、帯電が不均一となり、トナー飛散、地汚れ等が発生する原因となりかねない。

【0028】表面処理に用いられる有機シラン化合物として具体的には、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、p-クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、クロルメチルトリクロロシラン、p-クロルフェニルトリクロロシラン、3-クロルプロピルトリクロロシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、（4- α -プロピルフェニル）トリクロロシラン、（4- α -ブチルフェニル）トリクロロシラン、ジベンチルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジノニルジクロロシラン、ジデシルジクロロシラン、ジドデシルジクロロシラン、ジヘキサデシルジクロロシラン、（4- α -ブチルフェニル）オクチルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジデセニルジクロロシラン、ジノネニルジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロロシラン、ジ-3, 3-ジメチルベンチルジクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリデシルクロロシラン、ジオクチルメチルクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン、（4- α -プロピルフェニル）ジエチルクロロシラン、イソブチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメトキシ（3, 3, 3-トリフルオロプロ

ピリル）シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等が挙げられる。その他、各種ポリシロキサンやチタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤も使用可能である。

【0029】表面処理されたシリカ微粒子の商品名としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21（以上ヘキスト）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上日本アエロジル）、TS720（キャボット）がある。

【0030】又、具体的な表面処理されたチタニア微粒子の商品名としては、アナターゼ型やルチル型の結晶性のものや無結晶性のものを使用することができ、T-805（日本アエロジル）やルチル型としてMT150AI、MT150AFM（以上テイカ）やSTT-30A（チタン工業）、STT-30A-FS（チタン工業）等がある。

【0031】シリカ又はチタニアの全量は、種々の方法があるが、蛍光X線分析法で求めるのが一般的である。すなわち、所定量のシリカ又はチタニアを添加したトナーにおいて、蛍光X線分析法で検量線を作成し、この検量線を用いてトナー中のシリカ又はチタニアの量を蛍光X線分析法で求める。

【0032】シリカは、流動性付与の点から、平均一次粒子径が0.03 μ m以下であることが好ましい。平均一次粒子径が0.03 μ mより大きいと流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。

【0033】又、チタニアは、平均一次粒子径が0.2 μ m以下であることが好ましい。併用して用いる平均一次粒子径が0.03 μ m以下のシリカにより、ある程度の流動性が得られるが、それでも、平均一次粒子径が0.2 μ mより大きいチタニアを用いると、平均一次粒子径の大きいシリカを用いた場合と同様に、流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。

【0034】そして、シリカとチタニアの添加量の比は、10:1～1:10であることが好ましい。チタニア量の添加量が、シリカの添加量の1/11より少ない場合には、長期の使用により帯電量が上昇する傾向があり、それにより、画像濃度の低下や、二成分系トナーとしてキャリアと共に用いる場合には、画像上にキャリア付着が発生しやすくなる。又、シリカの添加量が、チタニアの添加量の1/11より少ない場合には、必ずしも満足な流動性が得られず、又、初期帯電量が高い場合でも径時の帯電量低下が大きいので、トナー飛散が発生しやすくなる。

【0035】シリカとチタニアの添加量の総量は、母体

トナーに対して0.2〜3.0重量%である。添加量の総量が0.2重量%より少ないと、満足な流動性が得られにくい。又、3.0重量%を超えると、添加剤がトナーから遊離しやすい。特に、二成分系トナーとしてキャリアと共に用いる場合には、遊離したチタニアが、キャリア表面を汚染しやすく、キャリア自身の帯電付与能を低下させたりして好ましくなく、又、この遊離したチタニアは、現像時に感光体表面上に飛びやすく、クリーニング不良の原因にもなりやすい。さらに、カラートナーとして用いる場合、チタニアが多く含有されていると、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明な像が得られない。

【0036】本発明の電子写真用トナーの粒径は、体積平均粒径で3〜10 μ m程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。又、これよりも大粒径の場合には、画像中のチリや、解像性の悪化等が問題となりやすい。

【0037】又、本発明の電子写真用トナーの個数平均粒径と体積平均粒径の関係は、 $1.0 \leq \text{体積平均粒径} / \text{個数平均粒径} \leq 1.8$ であることが好ましい。これは、本トナーを一成分系トナーとして、トナー搬送部材上にトナー薄層を形成する現像装置に用いる場合に、特に重要である。該現像装置では、トナーに均一な帯電を持たせるために、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くする必要がある。ここで、体積平均粒径/個数平均粒径が1.8より大きな場合にはトナー搬送部材に供給されるトナーに粒径選択が起こり、現像ホッパーに供給したトナーに比べ搬送部材に出現するトナーの粒子径が大幅に小さくなる。さらに現像を繰り返すにつれて、より小粒径のトナーから消費されていくため、次第にホッパー内及び搬送部材上へ出現するトナーの粒径が上昇しやすい。したがって初期と経時では、トナーの帯電性が異なり、連続複写後に、画像上に地汚れ、ボソツキ等が発生する様になり、特にカラートナーの場合には色調の変動が起こりやすい。

【0038】トナーの粒径は、コールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）により100 μ mアパーチャーを用い、50,000個の粒子の粒径の平均を測定することによって行った。

【0039】以下、本発明の電子写真用トナーの具体的な材料を示す。

【0040】結着樹脂としては、従来公知のものを広く使用することができる。例えば、ビニル樹脂あるいはポリエステル樹脂あるいはポリオール樹脂が好ましく用いられる。

【0041】ビニル樹脂としては、ポリスチレン、ポリパークロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体：スチレンーパークロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチ

レンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体：ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどがある。

【0042】ポリエステル樹脂としては以下のA群に示したような2価のアルコールと、B群に示したような二塩基酸塩からなるものであり、さらにC群に示したような8価以上のアルコールあるいはカルボン酸を第三成分として加えてもよい。

【0043】A群：エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン（2,2）-2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（3,3）-2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2,0）-2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（2,0）-2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど。

【0044】B群：マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸、又はこれらの酸無水物又は低級アルコールのエステルなど。

【0045】C群：グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸など。

【0046】ポリオール樹脂としては、エポキシ樹脂と2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物、もしくはそのグリシジルエーテルとエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ樹脂と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応

してなるものなどがある。

【0047】その他にも必要に応じて以下の樹脂を混合して使用することもできる。

【0048】エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂など。

【0049】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノールとエピクロロヒドリンとの重縮合物が代表的である。

【0050】また本発明の電子写真用トナーにおける着色樹脂粒子の着色剤としては、トナー用として公知の着色剤が使用できる。

【0051】イエロー着色剤の具体例として、C. I. Pigment Yellow 1 (Symuler Fast Yellow GH, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 3 (Symuler Fast Yellow 10GH, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 12 (Symuler Fast Yellow GF, 大日本インキ社製、イエロー152, 有本化学社製、ピグメントイエローGRT, 山陽色素社製、スミカプリントイエローST-O, 住友化学社製、ベンジジンイエロー1316, 野間化学社製、セイカファストイエロー2300, 大日精化社製、リオノールイエローGRT, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 13 (Symuler Fast Yellow GRF, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 14 (Symuler Fast Yellow 5GR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 17 (Symuler Fast Yellow 8GR, 大日本インキ社製、リオノールイエローFGNT, 東洋インキ社製) などが挙げられる。

【0052】マゼンタ着色剤の具体例として、C. I. Pigment Red 5 (Symuler Fast Carmine FB, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 18 (Sanyo Toluidine Maroon Medium, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red, 21 (Sanyo Fast Red GR, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red 22 (Symuler Fast Brill ScarletBG, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 57 (Symuler Brill Carmine LB, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 81 (Symulex Rhodamine Y Toner F, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 112 (Symuler Fast Red FGR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 114 (Symuler Fa

st CarmineBS, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 122 (Fastogen Super Magenta REO2, 大日本インキ社製) などが挙げられる。

【0053】シアン着色剤の具体例として、C. I. Pigment Blue 15 (Fastogen Blue GS, 大日本インキ社製、ChromofineSR, 大日精化社製)、C. I. Pigment Blue 16 (Sumitane Cyanine Blue LG, 住友化学社製)、C. I. Pigment Blue 15:3 (Cyanine Blue GKG, 日本ピグメント社製、リオノールブルーFG7351, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Green 7 (Phthalocyanine Green 東京インキ社製)、C. I. Pigment Green 36 (CyanineGreen ZY L, 東洋インキ社製) などが挙げられる。

【0054】ブラック着色剤の具体例としては、カーボンブラック、スピリットブラック、アニワンブラック (C. I. Pigment Black 1) などが挙げられる。

【0055】着色剤の量としては結着樹脂100重量部に対して、0.1~15重量部が好ましく、特に0.15~9重量部が好ましい。本発明の電子写真用トナーには、必要に応じて、帯電制御剤、離型剤などの他の材料を添加することができる。

【0056】本発明のトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合(内添)、又はトナー粒子と混合(外添)して用いることが好ましい。

【0057】荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。

【0058】トナーを正荷電性に制御するものとして、ニグロシン及び四級アンモニウム塩、イミダゾール金属錯体や塩類を、単独あるいは2種類以上組合わせて用いることができる。

【0059】又、トナーを負荷電性に制御するものとしてサリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物などが用いられる。

【0060】荷電制御剤の量としては、結着樹脂100重量部に対して、0.1~1.0重量部が好ましく、特に0.2~7重量部が好ましい。

【0061】また、定着時における定着部材からのトナーの離型性を向上させ、またトナーの定着性を向上させる点から、次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。具体的には、パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィン

ワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などが挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。これらは、結着樹脂及び定着ローラー表面材質により選択される。これら離型剤の融点は65〜90℃であることが好ましい。この範囲より低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、この範囲より高い場合には定着ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる。

【0062】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクトムなども利用できる。

【0063】また、本発明の電子写真用トナーには、更に前記のシリカやチタニアのほか、他の添加剤を含有させることもできる。このような添加剤としては、例えば、 Al_2O_3 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CoO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 K_2O (TiO_2)、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 MoS_2 、炭化ケイ素、窒化ほう素、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛などの無機微粉末、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー微粉末などが挙げられ、これらの1種または2種以上をそのまま、または表面処理して用いることができる。

【0064】更に、本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。

【0065】具体的な磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。

【0066】これらの磁性体は平均粒径が0.1〜2 μm 程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20〜200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40〜150重量部である。

【0067】本発明のトナーを製造する方法の一例としては、先ず、前述した結着樹脂、着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、滑剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分に混合した後、バッチ式の2本ロール、パンバリーミキサーや連続式の2軸押し出し機、例えば神戸製鋼所製KTK型2軸押し出し機、東芝機械社製TEM型2軸押し出し機、KCK社製2軸押し出し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押し出し機、栗本鉄工所製KEX型2軸押し出し機や、連続式の1軸混練

機、例えばブッス社製コ・ニーダ等の熱混練機を用いて構成材料を良く混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級する。

【0068】ついで、無機酸化物と該トナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、必要に応じて、250メッシュ以上の篩を通過させ、粗大粒し、凝集粒子を除去する。

【0069】本発明のトナーのSi原子またはTi原子の遊離率は母体トナーと添加剤の攪拌時において攪拌羽根の形状、回転数、混合時間等を調整することにより行う。攪拌装置としては、高速混合機を用い、具体的には、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）、メカノフュージョンシステム（細川ミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0070】上記混合時において、凝集物が多い場合、添加剤に粗大粒子が含まれている場合、又、浮游している添加剤が多い場合には、混合後に数百 μm 以下の目開きの篩を用いたり、分級を行うことにより、凝集物や添加剤の粗大粒子の除去を行うことができ、Si原子もしくはTi原子の遊離率を調整することができる。

【0071】本発明の電子写真用トナーは、一成分現像剤または二成分現像剤として使用することができる。二成分系現像剤として用いる場合にはキャリアと混合して用いられる。

【0072】本発明に使用し得るキャリアとしては、従来公知のキャリア例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等、公知のものがすべて使用可能であるが、特にこれらの表面を樹脂などで被覆することが好ましい。

【0073】この場合、使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコン樹脂等である。この樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリアの表面に噴霧法、浸漬法等の手段で樹脂を塗布すればよい。

【0074】ここで、これらキャリアの平均粒径は通常10〜1000 μm 、好ましくは30〜50 μm である。なお、樹脂の使用量としては、通常キャリア100重量部に対して1〜10重量%である。

【0075】さらに、トナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5〜6.0重量部程度が適当である。

【0076】

【発明の実施の形態】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。これらは本発明の一形態に過ぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中

の部は重量部を表わす。

* * 【0077】

母体トナーの製造例1

結着樹脂 ポリエステル樹脂(ビスフェノールA-エチレンオキシ
ト付加物とテレフタル酸との縮合物) 100部
着色剤 キナクリドン系マゼンダ顔料 4部
帯電制御剤 サリチル酸の亜鉛化合物 2部

1. 上記原料を、ヘンシェルミキサーにより混合
2. 130℃に設定した二軸押し出し機によって溶融混練

3. 混練物を冷却後、ジェット気流を用いた粉碎機によ
って微粉碎

4. 風力分級機を用いて、分級し、

個数平均粒径: 5.7 μm

体積平均粒径: 11.0 μm

体積平均粒径/個数平均粒径: 1.9

のマゼンダ母体トナーaを得た。

【0078】母体トナーの製造例2

製造例1と同一の材料を用い、製造例1の上記3、4の
粉碎、分級の条件を変えることにより、

個数平均粒径: 4.3 μm

体積平均粒径: 8.1 μm

体積平均粒径/個数平均粒径: 1.9

のマゼンダ母体トナーbを得た。

【0079】母体トナーの製造例3

製造例1と同一の材料を用い、製造例1の上記3、4の
粉碎、分級の条件を変えることにより、

個数平均粒径: 7.3 μm

体積平均粒径: 11.0 μm

体積平均粒径/個数平均粒径: 1.5

のマゼンダ母体トナーcを得た。

【0080】シリカの製造例1

コロイダルシリカ微粉末AEROSIL TT600
(日本アエロジル社製、平均一次粒子径: 0.04 μm)
100gとジメチルシリコンオイル〔KF-96, 100cs
(信越化学社製)〕35gを溶剤にて希釈したもの
をヘンシェルミキサー(三井三池社製)で混合処理し、
乾燥後、260℃で加熱処理を行い、35重量%の
ジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカa
を得た。

【0081】シリカの製造例2

ジメチルシリコンオイルを35gから15gに変えた
他は、シリカの製造例1と同様にして、15重量%の
ジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカbを
得た。

【0082】チタニアの製造例1

メチルトリメトキシシラン40gを溶解したメタノール
-水(95:5)の混合溶媒に、水洗したチタニアCR-EL
(石原産業社製、平均一次粒子径: 0.3 μm)
100gを添加し、超音波分散した。次いで、エボレ
ーターで分散液中のメタノールなどを蒸発させ、乾燥し

※た後、120℃に設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で
粉碎して、40重量%のメチルトリメトキシシランで表
面処理されたチタニアaを得た。

【0083】チタニアの製造例2

メチルトリメトキシシランを40gから10gに変えた
他は、チタニアの製造例1と同様にして、10重量%の
メチルトリメトキシシランで表面処理されたチタニアb
を得た。

【0084】実施例1

母体トナーの製造例1の母体トナーa 100部に対
し、シリカとしてAEROSIL TT600(日本ア
エロジル社製、平均一次粒子径0.04 μm)を3.0
重量%、チタニアとしてCR-EL(石原産業社製、平
均一次粒子径: 0.3 μm)を0.2重量%添加し、ヘ
ンシェルミキサー(三井三池社製)で十分混合して、電
子写真用トナーを得た。

【0085】実施例2~11、14 比較例1

実施例1と同様にして、シリカとチタニアの混合にヘン
シェルミキサー(三井三池社製)を用いて、電子写真ト
ナーを得た。

【0086】シリカ並びにチタニアについては、実施例
において以下の通り変更している。

【0087】*表面処理をしたシリカ、チタニアの使用

・実施例2: 表面処理をしたシリカa

・実施例4: 表面処理をしたシリカb

・実施例3: 表面処理をしたチタニアa

・実施例5: 表面処理をしたチタニアb

*一次粒径の小さなシリカ、チタニアの使用

・実施例6: シリカとしてAEROSIL 200
(日本アエロジル社製、平均一次粒子径0.012 μm)

・実施例7: チタニアとしてMT-150

(テイカ社製、平均一次粒子径0.015 μm)

40 母体トナーの種類、シリカ、チタニアの添加量について
は、表1に示した。

【0088】実施例12、13

比較例1のトナーを、実施例12については、目開き2
6 μm の篩により風篩を行い、又、実施例13については
分級を再度行い、浮遊している添加剤量を削減した。

【0089】これらの実施例及び比較例の電子写真用ト
ナーについて、先に述べた測定条件並びに式により横河
電機(株)製PT1000を用いSi原子またはTi原子
それぞれの遊離率を求めた。また、この時得られた各
トナーのシリカ及びチタニアの遊離率を表2にそれぞれ

示した。

【0090】*キャリアの製造

流動床型コーティング装置に粒径45 μ mのCu-Znフェライトを5kg入れて流動させながら、シリコン樹脂液（SR-2411、固形分20重量%、東レダウコーニング・シリコン社製）500g及びトルエン1450gからなる溶液を80℃の加熱下で噴霧し、さらに210℃で2時間焼成を行い、シリコン樹脂が被覆されたキャリアを得た。

【0091】*二成分現像剤の製造

実施例及び比較例の電子写真用トナー各5部とキャリア95部を、ターブラーシェーカーミキサーで10分間混合して、二成分現像剤をそれぞれ得た。

【0092】これらの実施例及び比較例の電子写真用トナー、現像剤について、以下の評価を行った。

【0093】評価1：ベタ画像の評価

全面ベタ画像10枚印字後の白抜け（ホタル）の個数をカウントし、一枚あたりの平均の白抜け（ホタル）の個数を数え、その程度から5段階でランク付けを行った。ランクの数値は大きいほどベタ画像が良好であることを示す。

【0094】評価2：流動性評価

流動性の評価は、以下の方法で各トナーの凝集度を測定することにより行った。パウダーテスター（ホソカワミ*

*クロン社製）を用い、目開き150 μ m、75 μ m及び45 μ mの篩をこの順に上から並べ、目開き150 μ mの篩に各2gのトナーを投入して、振幅1mmで30秒間振動を与え、振動後の各篩上のトナー重量を測定し、それぞれに0.5、0.3及び0.1の重みをかけ、加算して100分率で算出した。ここで、得られた値が小さいほどトナーの流動性が良好であることを示す。この時得られた各トナーの凝集度を表2に示した。

【0095】評価3：耐久性評価

10 上記二成分現像剤各400gを電子写真複写機（PRETER550、リコー社製）にセットし、1万回連続複写後のベタ部の画像濃度をRite938により測定し、初期画像における同一箇所の画像濃度との差により評価した。

【0096】画像濃度の差が小さいほどトナーの耐久性が優れていることを示す。この時得られた各トナーの耐久性評価前後の画像濃度を表2に示した。

【0097】又、この耐久性評価において、トナー飛散、地汚れ、フィルミング、キャリア付着などの現像障害が顕著に発生した場合については、表2の備考欄にそれらの内容を記載した。

【0098】

【表1】

	母体 トナー	シリカ			チタン			シリカ： チタン	シリカ・ チタン総量
		表面処理 (処理量)	平均一次 粒径(μ m)	添加量	表面処理 (処理量)	平均一次 粒径(μ m)	添加量		
実施例1	a	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例2	a	有り (85%)	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例3	a	なし	0.04	3.0	有り (40%)	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例4	a	有り (15%)	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例5	a	なし	0.04	3.0	有り (10%)	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例6	a	なし	0.012	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例7	a	なし	0.04	3.0	なし	0.015	0.2	15:1	3.2
実施例8	a	なし	0.04	1.6	なし	0.3	1.6	1:1	3.2
実施例9	a	なし	0.04	1.5	なし	0.3	0.1	15:1	1.6
実施例10	b	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例11	c	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例12	a	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例13	a	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
実施例14	a	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2
比較例1	a	なし	0.04	3.0	なし	0.3	0.2	15:1	3.2

【0099】

※ ※【表2】

	Si原子 遊離率(%)	Ti原子 遊離率(%)	カラーベ ル数の品質	流動性凝 集度(%)	画 像 濃 度			現 像 障 害
					初期画像	1万枚時	最終画像	
実施例1	7	12	3	9.1	1.77	1.80	0.17	なし
実施例2	4	7	4	8.8	1.72	1.80	0.12	なし
実施例3	5	9	4	7.3	1.71	1.58	0.15	なし
実施例4	1	5	5	5.3	1.79	1.73	0.08	なし
実施例5	2	5	5	8.3	1.79	1.71	0.08	なし
実施例6	1	3	4	7.9	1.72	1.87	0.05	なし
実施例7	2	4	4	8.6	1.79	1.72	0.07	なし
実施例8	3	6	4	9.2	1.79	1.71	0.08	なし
実施例9	2	3	4	8.3	1.78	1.72	0.08	なし
実施例10	4	7	4	9.5	1.75	1.84	0.11	なし
実施例11	1	5	5	8.8	1.78	1.89	0.07	なし
実施例12	1	3	5	9	1.72	1.85	0.07	なし
実施例13	2	5	5	9.3	1.73	1.85	0.08	なし
実施例14	9	25	3	10.0	1.75	1.47	0.28	トナー飛散が発生
比較例1	24	36	1	13.7	1.78	1.41	0.87	トナー飛散、地汚れ、 フィルミング、キャリア 付着発生

【0100】

20*いな電子写真用トナーが得られる。

【発明の効果】本発明により、カラーのベタ画像がきれ*

フロントページの続き

(72)発明者 朝比奈 安雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智美

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内